



## サンゴの化学像を通してみる 海洋環境の変遷

大 出 茂\*

### 1. はじめに

国内観測史上の最高気温を74年ぶりに更新した。平成19年8月16日、岐阜県多治見市と埼玉県熊谷市で40.9度の気温を記録した暑さの原因は、ラニーニャ現象に伴う太平洋高気圧の勢力がピークに達したためとみられるが、今日いわゆる地球温暖化が大きな社会問題となりつつある。大気中の二酸化炭素などの温室効果ガスの増加が地球温暖化を直接コントロールしていることを証明することは、地球環境の複雑さゆえに困難ではあるが、産業革命以降、とりわけ20世紀後半は日本を含む欧米諸国の産業活動に伴う大量生産、大量消費によって石油・石炭など化石燃料が多量に使われ、その燃焼過程を通して二酸化炭素が大気中へ多量に放出されたことは確かである。大気中の二酸化炭素濃度は19世紀はじめの約280ppmから現在では約380ppmに増加し、さらに上昇を続けている。大気中の二酸化炭素濃度の増加は地球温暖化をもたらすだけでなく、海面上昇や表面海水の酸性化など海洋環境に対する影響が大きいことが予想される。海水のpHといった大気と海洋間の化学環境はかなりな部分は炭酸塩鉱物と天然水との化学反応によって支配されており、地球表層における炭素循環の観点からも大気中の二酸化炭素と関連して炭酸塩堆積物（石灰岩）は重要な

物質である。地球表層に多量に存在する石灰岩中には二酸化炭素に換算して、大気中に存在する量の約7万倍の炭素が貯蔵されている（Morse and Mackenzie, 1990）。したがって、我々が住む地球環境は炭酸塩物質を緩衝剤とした微妙なバランスの上に成り立っており、地球表層における二酸化炭素を含めた炭酸塩に関する化学的研究は不可欠である。

炭酸塩といえば美しいサンゴ礁の海が思い浮かぶ。サンゴ礁は熱帯～亜熱帯の海に広く分布する炭酸カルシウムからなる構造物であり、津波に対する防波堤の役割も演じる。そればかりでなく、サンゴ礁物質には堆積時の環境情報が保存されており、過去の地球環境変動を読み取る格好の材料となっている。そこで、サンゴの化学像を通してみる海洋環境の変遷に関連し、サンゴ礁と海面変動およびサンゴと二酸化炭素について私は調査、研究を続けてきたのでその成果をここで紹介する。

### 2. サンゴ礁と海面変動

地球大気が温暖化し、それに伴う気候変動が人間生活に大きな影響をおよぼすであろうと危惧されている。この地球温暖化によって起こると予想される海面上昇（氷河の融解、表層海水の熱膨張などによる）は島国や低地に生活する

\*琉球大学理学部教授

人にとっては、死活問題であり、海拔2メートル以下の南太平洋のサンゴ礁（環礁）の島々は、水没の危機に直面する。そこで、海面変動を予測、推定するためにサンゴ礁を観測し、サンゴ礁が海面上昇に対してどのようにレスポンスするのかを知ることは重要である。

サンゴ礁は亜熱帯から熱帯の暖かく透明な浅海において、サンゴと石灰藻を主体とする炭酸カルシウムを分泌する生物が積み重なり、海面まで上方成長した巨大構造物（リーフ）である。進化論で有名なダーウィンはビーグル号の航海（1831-6年）の後、サンゴ礁を裾礁、堡礁、環礁に分類した。さらに、帰納法的洞察力によって環礁が海洋底の沈降につれて、裾礁→堡礁→環礁へと進化、形成されるという「沈降説」を提唱した（Darwin, 1842）。ダーウィンの沈降説とプレートテクトニクスを結びつけると、環礁は海洋プレートの沈降にともなうサンゴの上方成長によって形成されると考えられる。

海洋プレートは時間とともに冷え、その厚さを増す。そして海淵へしずみこむ。環礁も海洋プレート上に乗って移動し、その位置が熱帯から亜熱帯にある時のみ、サンゴや石灰藻など暖かい浅海（0-5 m 水深）に生育する生物によって生産された炭酸塩堆積物が、海洋プレートの沈降速度と同じ速度で堆積する（もし、海水面が同一レベルであるならば）。そこで、サンゴ礁は海洋プレートと海水準変動の歴史を記録していると考えられる。さらに、海水準低下にともなう離水したサンゴ礁は雨水による炭酸塩の溶解、サンゴ骨格のアラゴナイトからカルサイトへ結晶移転、ドロマイト化などの続成作用、すなわち堆積後の古環境変動が推定できる可能性がある。したがって、サンゴ礁は過去のグローバルな海面変動および海洋プレートの上下運動を記録したレコーダー“dipstick”と

呼ぶことができる。

私は1980年代にサンゴの同位体化学に関する研究（年代測定など）を通して過去の海水準を定量的に復元できるものと考えようになった。ちょうど、タイムリーにNatureに発表されたChappell and Shackleton（1986）の論文を読んだのをきっかけに、1987年3月からケンブリッジ大学の質量分析計を道具とし、サンゴを材料として海面変動の研究を始めた。

## 2.1 サンゴ礁に記録された第四紀の海面変動

南西諸島から琉球列島にかけて隆起サンゴ礁の美しい島々が分布する。これら隆起サンゴ礁（琉球石灰岩）の年代測定から第四紀の海水準を復元することは難しい。その理由は地殻変動が複雑であり、さらに、琉球石灰岩中の化石サンゴは強い続成作用のためにほとんどすべてのサンゴがアラゴナイトからカルサイトへ変質（再結晶）しているために、U-Th法によるサンゴの年代測定を困難にしている。一方、パプア・ニューギニア北東部のフォン半島の海岸には、段々畑のように隆起サンゴ礁のテラスが標高500メートルまで発達している。その海岸の隆起速度は1,000年あたり2-3メートルであり、Chappell and Shackleton（1986）によってサンゴ化石の年代測定（ $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 法）が行われた。さらに、彼らは太平洋から採取した堆積物コア（V19-30）中の底生有孔虫の酸素同位体データと年代測定を行った隆起サンゴ礁のテラスの標高（隆起速度を仮定する）の2つのデータを組み合わせて、最終間氷期から現在までの約12万年間の美しい海面変動図曲線を描くことに成功した。この2万年間に、氷河の融解によって海面が100メートル以上上昇したことは確からしい。

Fairbanks（1989）はバルバドス島（カリブ

海)でサンゴ礁ボーリングを行った。120メートルまでの水深のサンゴ化石の年代測定を $^{14}\text{C}$ 法およびTh/U法( $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ )を使って行った。彼が年代測定に使用したサンゴ(*Acropora palmata*)は、非常に浅い水深(潮間帯から-5 m)に生息する種である。水深120mの化石サンゴの年代値が2万年であった。この2万年間で海面が約120m上昇したことを直接示す証拠となる。したがって、サンゴがデータログ付きの検潮儀として使える可能性を秘めている。

## 2.2 サンゴ化石の年代測定

氷河性海面変動の解明に有力な道具となったのはサンゴ化石の放射年代測定法の確立である。 $^{14}\text{C}$ (半減期:5730年)の測定は、ベータ線を測定するGMカウンター、液体シンチレーションカウンターなどを使用して行われた。1980年ころから、 $^{14}\text{C}$ 原子を直接計測する加速器質量分析法(Accelerator Mass Spectrometry: AMS)が導入され、 $^{14}\text{C}$ 測定の感度、精度が飛躍的に向上した。 $^{230}\text{Th}$ (半減期:75200年)の測定はアルファ線スペクトロメーター(Si検出器)が使用されているが、1980年代後半から、 $^{230}\text{Th}$ 原子を直接計測する表面電離質量分析法(Thermal Ionization Mass Spectrometry: TIMS)が導入され、 $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ 値は、0.1%以下に測定精度が向上した。 $^{14}\text{C}$ 法およびTh/U法ともに、技術の進歩にともなって測定精度は向上したにもかかわらず、この2つの方法による測定データは、500-2,000年くらいTh/U法は $^{14}\text{C}$ 法に比べて古いデータを出す傾向があった。現在では、 $^{14}\text{C}$ 年代は、calibration年代が用いられるようになった。詳しくは、増澤(1998)の概説にまとめられている。

100万年より古い第四紀から第三紀サンゴ礁堆積物の年代測定は有孔虫、ナノプランクト

ン化石層序、火山灰層序および堆積残留磁気層序によって可能である。しかし、個々の試料の年代測定を行うには適した道具ではない。そこで、それまで不可能であった個々の海成炭酸塩試料の年代測定法として、ケンブリッジ大学のエルダーフィールド教授がストロンチウム同位体層序(Strontium isotope stratigraphy)を提案した(Elderfield, 1986)。私は、この新しい年代測定法に惹かれ、測定技術を習得するために1989年4月から1年半ケンブリッジ大学に留学することにした。

## 2.3 ストロンチウム同位体層序

ストロンチウムの安定同位体( $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$ ,  $^{87}\text{Sr}$ ,  $^{88}\text{Sr}$ )の1つ $^{87}\text{Sr}$ は、 $^{87}\text{Rb}$ (半減期:4.99 $\times 10^{10}$ 年)のベータ壊変によって生まれるので、地球表層において $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 比は、各リザーバーによって、異なる値を持つ。それを利用して、ワインや米の産地同定に使われることもある。さて、過去の海水中のストロンチウムは、炭酸塩を分泌する生物殻に固溶体として共沈し、その同位体比を変えることなく炭酸塩中に記録される。DSDP, ODPなどの国際プロジェクトによって年代が決定された海成炭酸塩中のストロンチウム同位体データを編集しプロットしたのが図1である(Ohde and Elderfield, 1992)。現在の海水中の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 値は0.7092であり、100年以上のタイムスケールにおいて、過去の海水中の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 値は明らかな変動を示す(図1)。海水中の $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ 値はこの2,500万年間で、0.7082から0.7092へ増大したことを図1は示している。横軸の単位、Maはmega annum ( $10^6$ 年)である。海成物質(炭酸塩)の年代決定(横軸)は、化石層序、堆積残留磁気層序および放射年代などで行い、表面電離型質量分析計(TIMMS)を使って海成物質中の

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  値 (縦軸) を決定し、海水中のストロンチウム同位体の時間ともなう変動 (進化) を利用した年代測定をストロンチウム同位体層序という (Elderfield, 1986)。ここでは、この方法を使って決定した年代をストロンチウム同位体年代と呼ぶ。

表 1 にマリアナ海溝でニスキン採水器を使って採取した表面海水から水深8,000m までの各水深の海水からストロンチウムを塩化物として陽イオン交換樹脂で分離し、同位体比を測定したデータを示す。表 1 のデータからこの海域のストロンチウム同位体比の鉛直分布は 5 桁までほぼ同じ値であった。平均値は0.709174、標準偏差は $3.9 \times 10^{-6}$  と計算できる (NBS987標準の値:  $0.710245 \pm 4$ ,  $n = 12$ )。海洋におけるストロンチウムの滞留時間は490万年で海水の混合時間 (約2,000年) と比べてきわめて長い。したがって、現在の海洋におけるストロンチウムの濃度および同位体比 ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) は全海洋でほぼ一定である。海洋におけるストロンチウム同位体の均一性を表 1 のデータは示している。では、どれくらいのタイムスケールでストロン

表 1 Strontium isotope ratio in seawater collected at Station 4 (KH-88-1), Mariana Trench

Water depth (m)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
0	0.709178
600	0.709171
1500	0.709179
3000	0.709169
5000	0.709173
8000	0.709175

チウム同位体比は変動するのか、また、質量分析計の検出限界を超えてその変動を検出できるのかという疑問に答えるために、サンバ島 (インドネシア) から採取した化石サンゴ中のストロンチウム同位体比を測定した (表 2)。E S R 年代測定の結果サンゴ化石は 8 万年から 60 万年までの試料であり、現世サンゴの  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  値を0.709180として測定の規格化に使用しているので、現在から60万年の間に、 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  値は $3.2 \times 10^{-5}$  増加したことが私たちが使用している質量分析計によって明らかになった (Ohde et al., 2002)。最新の技術を使うことによって20万年程度の時間分解能で、海成炭酸塩のストロンチウム同位体年代を決定することが可能となった。この道具を使って環礁ボーリングコアの年代を決定し、海面変動の推定が可能である。

### 3. 北大東島とフナフチ環礁の形成と海面変動

#### 3.1 北大東島ボーリングコアの年代測定

サンゴ礁の項で述べた“ダーウィンの沈降説”を証明するために英国王立協会は1896年にエリス諸島フナフチ環礁において、340メートルの深さのボーリングを行った。ボーリング試料はすべて第四紀のサンゴ石灰岩であった (The Royal Society, 1904)。その後1948年にアメリカが水爆実験のために行ったエニウェトック環

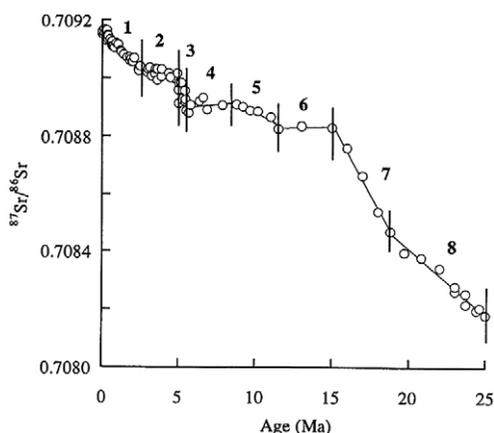


図 1 Variations in the  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratio of seawater for 0-25 myr. The reference curve was used for estimation of Sr isotope ages (Ohde and Elderfield, 1992).

表 2  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and ESR ages for corals from Sumba Island, Indonesia

Sample	Calcite (%)	Age <sup>a</sup> (ka)	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ( $\pm 2\sigma$ ) Measured	Average	$\Delta^{87}\text{Sr}^c$ (ppm)
WTP.I.1.2	< 1	82 ( $\pm 4$ ) <sup>b</sup>	0.709176 ( $\pm 9$ ) 0.709175 ( $\pm 9$ )	0.709176 ( $\pm 6.4$ )	-5.6
MDL.I.2.3	< 1	124 ( $\pm 19$ )	0.709172 ( $\pm 10$ ) 0.709174 ( $\pm 10$ )	0.709173 ( $\pm 7.1$ )	-9.9
MDL.II.2.1	8	232 ( $\pm 35$ )	0.709180 ( $\pm 9$ ) 0.709175 ( $\pm 9$ )	0.709178 ( $\pm 6.4$ )	-2.8
WTP.II.2.5	< 1	275 ( $\pm 41$ )	0.709170 ( $\pm 10$ ) 0.709165 ( $\pm 11$ )	0.709167 ( $\pm 7.4$ )	-18.3
MDL.III.1.1	< 1	322 ( $\pm 48$ )	0.709168 ( $\pm 9$ ) 0.709174 ( $\pm 10$ )	0.709171 ( $\pm 6.7$ )	-12.7
MDL.III.1.2	6	327 ( $\pm 49$ )	0.709164 ( $\pm 10$ ) 0.709158 ( $\pm 10$ )	0.709161 ( $\pm 7.1$ )	-26.8
MDL.II.3.3	3	344 ( $\pm 52$ )	0.709161 ( $\pm 10$ ) 0.709166 ( $\pm 9$ )	0.709163 ( $\pm 6.7$ )	-24.0
LND.IV.1.2	7	584 ( $\pm 88$ )	0.709148 ( $\pm 10$ ) 0.709146 ( $\pm 10$ )	0.709147 ( $\pm 7.1$ )	-46.5
LND.IV.1.3	14	603 ( $\pm 90$ )	0.709150 ( $\pm 10$ ) 0.709140 ( $\pm 10$ ) 0.709154 ( $\pm 10$ )	0.709148 ( $\pm 5.8$ )	-45.1

a Ages determined using ESR method. Uncertainty ranges have been estimated at 15%

b The WTP.I.1.2 was dated by  $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$  method at Laboratoire de Geologie du Quaternaire, Marseille (Pirazzoli *et al.* 1991).

c  $\Delta^{87}\text{Sr}(\text{ppm}) = \{(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{sample}} / ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{modern coral}}) - 1\} \times 10^6$ .  
 $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{modern coral}} = 0.709180$

礁ボーリングで1,406m 深度に、サンゴ石灰岩(数千万年の年代)と玄武岩の境界が発見された。ダーウィンの説は正しかった。しかし、このボーリングコアを詳しく調査していくと、環礁の形成過程に、いくつかの間欠的に休止した期間(不整合)があり、海水準変動が環礁の成長に影響を与えたことは確かである。その後、ストロンチウム同位体がエニウェトック環礁ボーリング試料の年代測定に使われた(Ludwig *et al.*, 1988)。環礁ボーリングコアの年代測定にストロンチウム同位体層序法がはじめて使われた研究であったが、ストロンチウム同位体値を年代値へ変換する際にかなり失敗があるとして議論となった。アメリカの研究者がエニウェトック

環礁コアのストロンチウム同位体年代の研究をしていた頃、私は1987年に北大東島とフナフチ環礁ボーリングコアのストロンチウム同位体層序に関する研究を開始した。

1934年から1936年にかけて、東北大学のサンゴ礁研究グループによって、沖縄県北大東島(フィリピン海上の隆起環礁、図2)において、世界2番目のサンゴ礁ボーリングが行われた。ボーリング地点は島の中央(標高1.88メートル、図2b)から深度432メートルまで掘り進んだが、最深部は砂質のため、当時の技術としては、基盤岩までボーリングすることができなかった。しかし、コア試料はすべてサンゴ礁堆積物であり、底生有孔虫層序から、最深部(約400m)

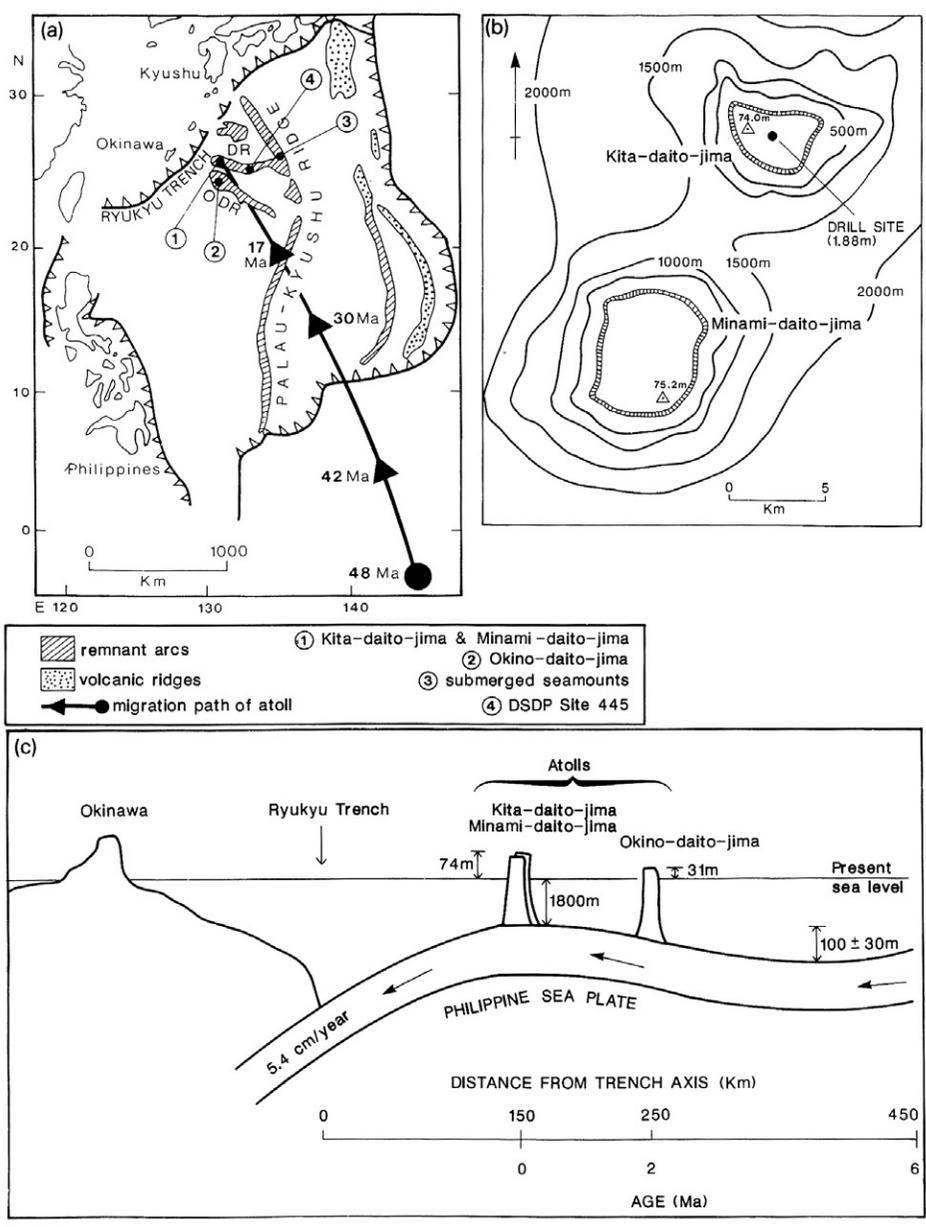


図2 (a) Map of Philippine Sea showing main tectonic features and the migration path of Kita-daito-jima atoll, based on Seno and Maruyama's model. The numbers refer to the age when the atoll was at the locations shown. The location of DSDP Site 445, referred to in the text, is also shown. DR = Daito Ridge; ODR = Oki Daito Ridge. (b) Bathymetric map showing locations of Kita-daito-jima and Minami-daito-jima. The elevation of each atoll and the site of the drill core are marked. (c) Schematic cross section of the Philippine Sea plate showing locations of Daito-jima atolls and age-depth-distance relationships discussed in the text (Ohde and Elderfield, 1992). The section runs normal to the Ryukyu Trench (approximately south east): (i) from Okinawa to the trench axis and (ii) from the axis, restarting to the north east near the Daito Ridge, away from the trench, backtracking the migration path of the atolls (see Fig. 2a). The horizontal age-distance axis is to scale but the vertical elevation-depth axis is not to scale.

の年代は Oligocene (2300万年) であると同定された。コアの数カ所にサンゴ礁成長(堆積)が休止した時期, すなわち不整合面も発見された (Hanzawa, 1938)。しかし, サンゴ礁の定量的な形成過程を知るためには, ボーリングコアの連続した年代測定を正確に行う必要があった。そこで, 私たちは東北大学に保存されていた北大東島コア試料(約10m 毎に42試料)の使用許可を森啓教授から頂き, ケンブリッジ大学の質量分析計を使ってストロンチウム同位体比 ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) を正確に測定し, 年代を決定した (Ohde and Elderfield, 1992)。

北大東島ボーリングコア, 42試料の各深度(m) とそのストロンチウム同位体年代(Sr isotope age, Ma) の関係を図3に示す。ストロンチウム同位体年代は図1の1-8の直

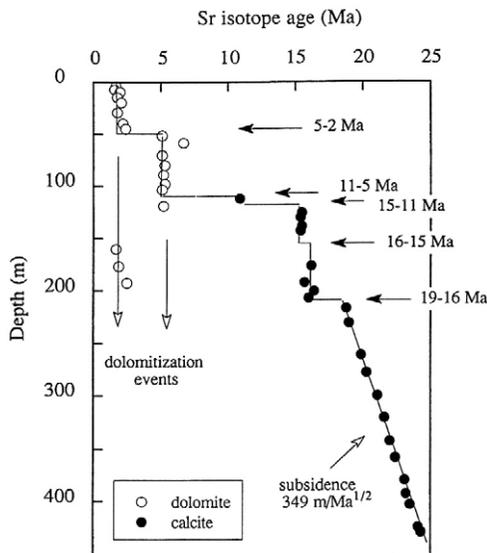


図3 Relationship between core depth and Sr isotope age. The figure shows natural occurrences of calcite and dolomite in bulk core material as % of total sediment determined by X-ray diffraction, the subsidence curve (described in the text), the locations of hiatuses and periods of rapid accumulation.

線式を使って算出した。深さ4.0-119.3mの試料(例外として, 深さ160-192mの3試料)はドロマイトであり, 深さ125.9-428.8メートルまでが, カルサイトであった(図3)。したがって, 結晶形はすべてドロマイトあるいはカルサイトへ変質していた。ストロンチウム同位体年代は, ドロマイトおよびカルサイトへ変質した年代と考えられる。しかし, 測定誤差が20万年あるので, 変質した年代は堆積年代と比べて, それほど小さくなく, 誤差の範囲にはいる。図3を解釈するために, 各プロットを直線で結ぶと次の2つのことが明らかである。(1)サンゴ礁の上方成長が休止した期間が5回ある。(1900-1600万年, 1600-1500万年, 1500-1100万年, 1100-500万年および500-200万年)。これら, サンゴ礁成長の休止(無堆積)については, 海面変動と関係するので次項で述べる。(2)深度271.2-428.8mまでの約200mは, 2430万年から1880万年までの間に40m/100万年の堆積速度で, サンゴ礁は海洋プレートの沈降とともに上へ上へと成長したことを示す。海洋プレートの沈降に関する情報が得られる。

### 3.2 大東島のながい旅と沈降の歴史

サンゴ礁がどのようにして形成されたのかというダーウィンの疑問はサンゴ礁ボーリング調査によってかなり鮮明に理解できるようになってきた。北大東島のボーリング試料は, すべて浅い海(水深数メートル以下)の炭酸塩堆積物であった。したがって, 試料の年代測定データは海面変動の歴史情報を秘めている, また海水準が同レベルの堆積年代を深さに対してプロットすることによって, 海洋底プレートの沈降速度を求めることができる。図3のデータを使って, 大東島の沈降速度について考えることにする。

フィリピン海のプレートの年齢 ( $t$ ; Ma) と海面からプレート表面までの水深 ( $d$ ; m) の間には,  $d = 3222 + 366\sqrt{t}$  という関係 ( $\sqrt{t}$  則) が成立する. (Park et al., 1990). そこで, 大東島付近のフィリピン海プレートの沈降と大東島のサンゴ礁の上方成長を次の関係式で表わすことが可能である.

$$\beta - D = k(\alpha - T)^{1/2} \quad (1)$$

ここで  $D$  および  $T$  は, それぞれ図 3 の Depth (m) および Sr isotope age (Ma) である.  $k$  は沈降係数 ( $m/Ma^{1/2}$ ) であり,  $\alpha$  はプレート年齢 (Ma),  $\beta$  は環礁が沈降した深さ (m) である. 図 3 中に, subsidence  $349m/Ma^{1/2}$  と示した曲線は, 次式にフィットする.

$$\begin{aligned} 1900 - D &= 349(42 - T)^{1/2}, \\ R^2 &= 0.998 \end{aligned} \quad (2)$$

したがって, 上式から北大東島の沈降, 堆積の歴史を次のように解釈することが可能である. 大東島は4200万年前にプレートが冷えて沈降しはじめ, 4200万年間の沈降過程を通して1,900メートルのサンゴ礁堆積物が堆積したと推定できる (図 2c). また, プレートの沈降係数349は, 全海洋プレートの平均値350と一致するとともに, フィリピン海の平均値366に近い値である.

DSDP 大東海嶺掘削によって得られた堆積物の古地磁気データと瀬野・丸山モデル (Seno and Maruyama, 1984) を組み合わせることによって, 大東島の数千万年のながい旅路を図 2a にプロットする. 大東島は4800万年前に火山島として生まれ, 4200万年まえからプレートが沈降し, 開くことによりサンゴ礁の島となり, 4800万年の時を経て現在のニューギニア付近の赤道の位置から沖縄本島の東400kmに移

動してきたと推察される. 現在の南・北大東島は隆起環礁であることからわかるように, 沈降から再び隆起し, 図 2c に描いたように, 年 5 cm の速度で琉球海溝へ沈み込むとともに, 海洋プレートのたわみによって隆起したものと推察している (Ohde and Elderfield, 1992). 4200-4800万年前と言えば, インドがアジア大陸に衝突する前である. そんなころから大東島は旅をしていたのである.

### 3.3 北大東島の形成と海面変動

北大東島の沈降過程が (2) 式から推定できたので, サンゴ礁の堆積史と海水準の関係を図示することが可能である (図 4). 環礁の下のプレート運動が沈降のみである場合には, 図 4 を作成するのは簡単である. しかし, 大東島は600万年程前に沈降から隆起にプレート運動が変わった (琉球海溝へ沈み込む前のプレートのたわみに起因する) ので, 図 4 を作成するために, 1つの仮定が必要である. Ludwig et al. (1998) のエニウェトック環礁のデータ解析, および Haq et al. (1987) のデータ (図 5 に引用) から, 1900-2400万年ころの海水準は現在よりも+100m 高かったと仮定する. そのような仮定をもとに図 4 は作成された. 図 4 中に, 図 3 のデータを黒丸でプロットすることによって, 北大東島のサンゴ礁の堆積史 (横軸, 時間; Ma) と海水準 (縦軸, m) の関係を定量的に描くことができる. 図中の上のプロットを結んだ実線, 点線が海面変動を示している.

図 4 の北大東島ボーリングコアの年代測定から得られた海面変動曲線を整理し, エニウェトック環礁のデータ (Ludwig et al., 1988) とともにプロットし, 作成した海面変動曲線を図 5 に示す (下の曲線). 比較のために, シーケンス層序から昔の海岸線の位置を推定することによ

て得られた Haq et al. (1987) の曲線を+50メートル縦軸をずらして図5に示す。この2つの曲線は海水準変動の絶対値は異なるが、海進、海退の年代の一致がよい。特に約500万年前のメシニアン海退時の海面は現在より約150m低下していたことを図5は示す。環礁の層序からの海水準の復元は、海退による海面の低下の最低値を示している利点を持っている。太平洋各地の環礁ボーリングコア年代測定を行うことによって、図5をもっとリアルな曲線にしたいという思いから大英博物館に保存されていたフナフチ環礁ボーリングコア試料の研究を行ったので次に紹介する。

### 3.4 フナフチ環礁ボーリング

一世紀以上前、1896年から1898年にかけて英国王立協会はエリス諸島（ツバル諸島とも呼ばれる）フナフチ環礁（8°30′ S, 179°12′ E）において、ダーウィンの説を証明するためにサンゴ礁ボーリングを行った（The Royal Society, 1904）。その当時の技術では340mまでしか掘削することができずコア試料はすべてサンゴ礁炭酸塩堆積物であった。火山島の岩石である玄武岩は得られず、ダーウィンの説は証明できなかった。しかし、研究成果は1904年に英国王立協会から報告書が公表され、サンゴ礁研究に多大な貢献をした。ボーリングコアは現在でも大

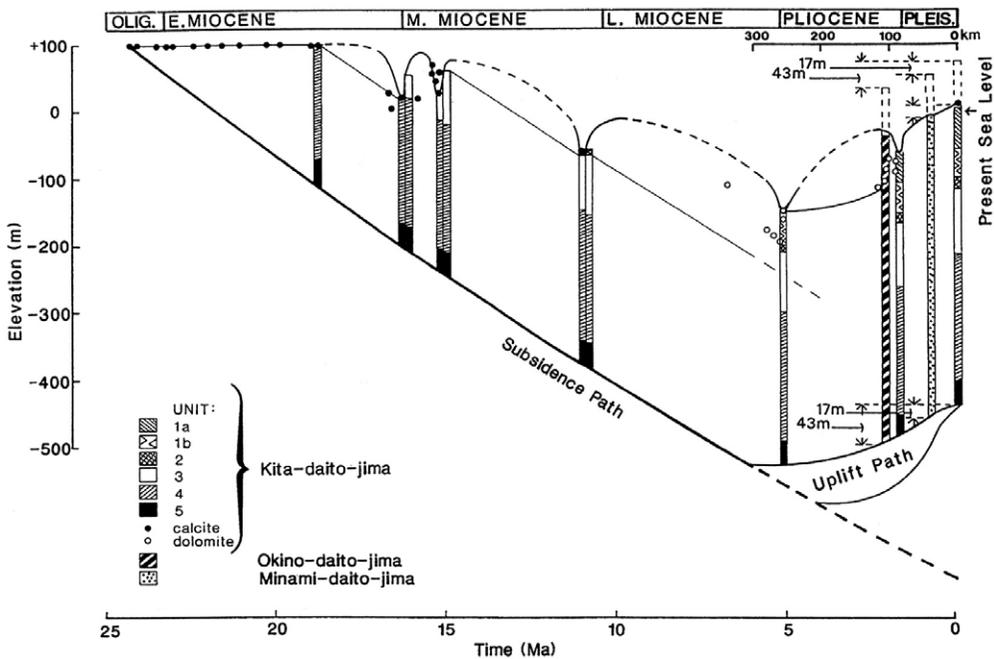


図4 Age-depth section showing the history of Kita-daito-jima atoll as determined from Sr isotope stratigraphy (Fig. 3). Different symbols are used for ages obtained from calcite and dolomite. The line joining the tops of the atoll columns shows the sea level curve and is plotted as a solid line for the periods for which the atoll stratigraphy is sensitive. The subsidence and uplift curves are also shown (see text). Where two adjacent atoll columns are shown, they indicate a lowstand followed by a highstand. The coding shown in the legend refers to the atoll units. The atoll columns for Okino-daito-jima and Minami-daito-jima are also shown with 43m uplift between Okino- and Kita-daito-jima and 17m between Minami- and Kita-daito-jima (Ohde and Elderfield, 1992). The calcite symbols shown above the atoll column linking Minami- and Kita-daito-jima are based on Sr isotope age data described in the text.

英博物館に保存されている。有孔虫化石の研究から、コア試料はほとんどが第四紀のサンゴ礁堆積物であったため、その後、年代測定に関する研究は行われなかった。

私が文部省在外研究員としてケンブリッジ大学に滞在していた1989年5月に故藤山虎也教授(琉球大学)から紹介されてお会いした大英博物館の海産植物学者 Linda Irvine 博士からフナフチのコア試料は彼女も研究に使用したことがあり、許可をとれば使用できることを教えられた。さっそく、コア試料のストロンチウム同位体年代測定に関する研究プロポーザルを博物館へ提出し、1ヶ月ほどで使用許可がおりた。学芸員の Henry Buckley 博士から連絡があり、ロンドン郊外にある倉庫で同位体測定用試料の調整を行うことができた。

### 3.5 フナフチ環礁のストロンチウム同位体年代測定

ボーリングコア、31試料のストロンチウム同位体比 ( $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) の超精密分析をケンブリッジ大学と琉球大学の質量分析計 (VG Sector 54, Finnigan Mat 262) を使って行った (Ohde et al., 2002, 2006)。同位体比は0.709058から0.709183の狭いレンジの値を示した。得られたデータを図6bに示す。また、各深度 (m) とそのストロンチウム同位体年代 (Sr isotope age, Ma) の関係を図6cに示す。ストロンチウム同位体年代は図1中の1の直線式と表2のデータから作成した式を使って算出した。深さ196.0–340.0mの13試料はドロマイトであり、深さ61.0–182.3mはカルサイト、深さ0.3–48.8mがアラゴナイト (一部カルサイトを含む)

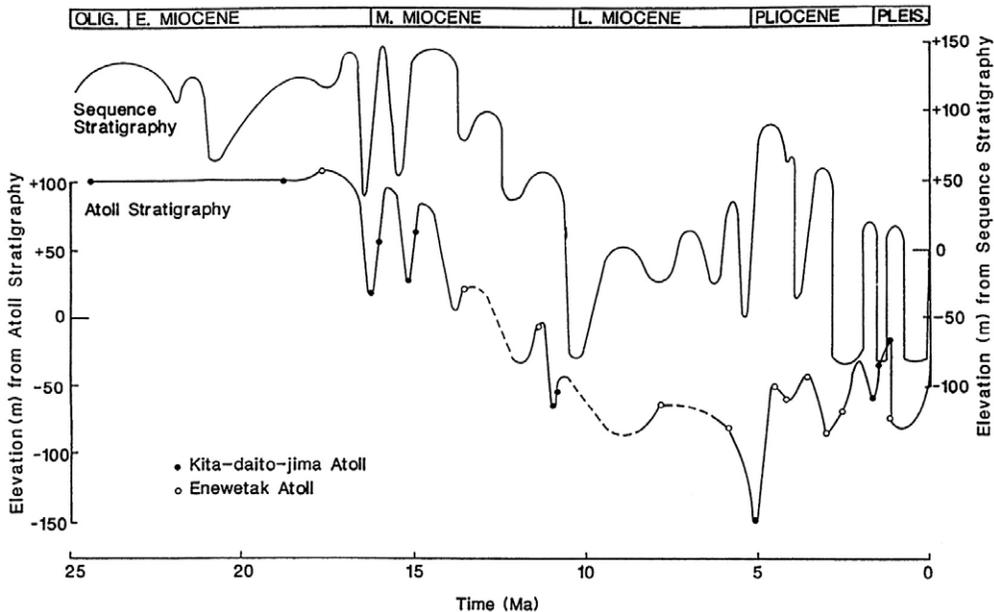


図5 Sea level curves based on atoll stratigraphy and continental-margin sequence stratigraphy. The atoll-based curve was constructed by combining the principal features revealed by Sr isotope stratigraphy of Kita-daito-jima atoll (Ohde and Elderfield, 1992) and Enewetak atoll (Lincoln and Schlanger, 1991). The two types of symbol shown on the atoll curve define from which atoll record each feature of sea level change was obtained (they do not represent sample points). The continental margin-based curve was drawn from Haq et al. (1987).

であった (図 6 b). 61m 以深の試料は結晶形はすべてドロマイトあるいはカルサイトへ変質していたので, そのストロンチウム同位体年代は, カルサイトへ変質した年代と考えられる. しかし, 変質した年代は堆積年代と比べ $10^4$ 年のオーダー程若いと推定され, 測定誤差が20万年程あるので, 誤差の範囲にはいる. しかし, ドロマイトの場合にはドロマイト化年代と考えたほうがよい.

北大東島同様にドロマイトが深度196–340mの堆積物から見つかり, 196–244mの試料は1 Ma, 268–340mの試料は2 Maの年代値をストロンチウム同位体は示した. ドロマイト化によって堆積年代が完全に消去されたと言える. しかし, 堆積性ドロマイトの生成機構はいまだ解明されず, ミステリーとして残った“Open questions”の1つである (Ohde and Kitano,

1981; Ohde, 1987). なにかドロマイト試料の中に解明の手がかりが潜んでいるような気がしてならない. 私にとってドロマイト問題は今後の大きな研究課題の1つであると考えている.

ドロマイトと違いカルサイト試料のストロンチウム同位体年代に関しては測定誤差が20万年程度あるので, 変質した年代を堆積年代と考えてよい. 図 6 c を解釈するために, 27.4m–182.3mの各プロットの回帰直線を引くとよい相関が見られる. すなわち, 深度27.4mと182.3mの年代はそれぞれ, 0.14Maと1.49Maであるので, 見かけ上この150万年間は堆積速度 $0.121\text{mm/yr}$  ( $121\text{m/Ma}$ )でサンゴ礁が上へ上へと堆積したと解釈される. しかし, この100万年間は氷河期と間氷河期が数回繰り返されたことが確からしい. したがって, フナフチ環礁で観測された1.49Maから0.14Maの間の

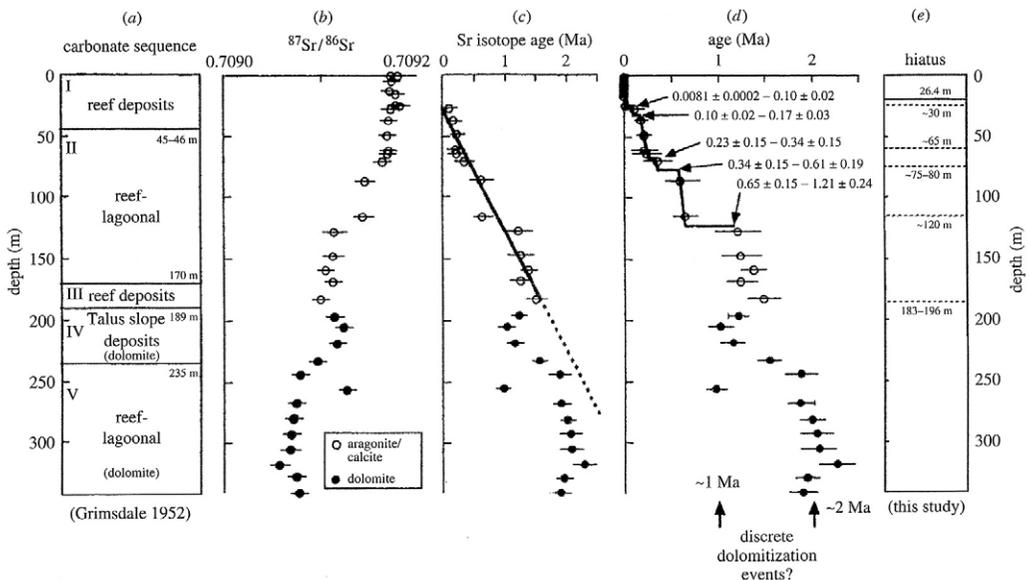


図 6 Drill hole logs for Funafuti Atoll. (a) Lithological unit classification of the cores (Grimsdale 1952). Unit boundaries are as follows: I-II at 45–46m, II-III at 170m, III-IV at 189m, IV-V at 235m; (b)  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  ratios; (c) Sr isotope ages and the linear fit line for calcite data (solid line) including an extrapolation (dashed line); (d) Age data showing, periods of atoll growth, inferred hiatuses, and dolomitization events, (e) Inferred hiatuses as follows: 26.4m, ~30m, ~65m, ~75–80m, ~120m and 183–196m.

155mの堆積は断続的（飛び飛び）に堆積し、見かけ上、図6cに示した直線となったと解釈される。そこで、この100万年間の氷河期・間氷河期を考慮にいれ、図6dに補助線をいれると次のモデルが考えられる。(1)サンゴ礁の上方成長が休止した期間が5回ある。それぞれの年代は121-65万年、61-34万年、34-23万年、17-10万年および10-0.8万年であり、各深度はそれぞれ120m、75-80m、65m、30m、26.4mである。これら、サンゴ礁成長の休止（無堆積）については、海面変動と関係するので次項で述べる。(2)深度182.3から地表までのサンゴ礁堆積物は、約150万年から約2千年までの間に121m/100万年の堆積速度で、サンゴ礁での炭酸カルシウム生産によって断続的に上方成長したことを示す。

### 3.6 フナフチ環礁の形成と海面変動

深海底に生息する有孔虫殻に記録された酸素同位体データから氷河性海面変動を解読することが可能となった(Shackleton et al., 1990)。図7aにShackleton et al. (1990)の酸素同位体データをステージ17まで示す(0-0.7Ma)。酸素同位体ステージと対応して、その図の下に、フナフチ環礁の上方成長を前述のモデルにしたがって作成した(図7c)。ただし、環礁の沈降速度を30m/Maと仮定した(Ohde et al., 2002)。コア深度115m、65万年間のフナフチ環礁のサンゴ礁上方成長を酸素同位体ステージと対応させて描いたのが図7である。図に示すようにフナフチでは間氷期にあたる酸素同位体ステージ1、5、7、9または11、15または17の時期にサンゴ礁は上方成長したと考えられる。すなわち、氷河期には海面低下に伴って、炭酸塩堆積物はかなり(たぶん数十メートル以上)溶解したものと想像できる。しかし、その後の間氷期

の100メートル程度の海面上昇に伴って、再びサンゴ礁は水面までの空間を上方成長(キャッチアップ)したと考えられる。そのようなモデルを考えることによって、図6dのサンゴ礁の断続的な上方成長を理解できる。

ストロンチウム同位体を使った年代測定の分解能は0.2Ma程度とあまりよくはない。特に、数千年の年代測定には適用することはできないので、故増澤敏行教授(名古屋大学)に深度0.3mから27.4mまでの9試料(サンゴ化石)の放射性炭素( $^{14}\text{C}$ )年代測定を依頼した。彼がAMS(名古屋大学)を使って測定した結果を表3に示す。表3は深度26.4mと27.4mの間にHolocene-Pleistoceneの境界があることを

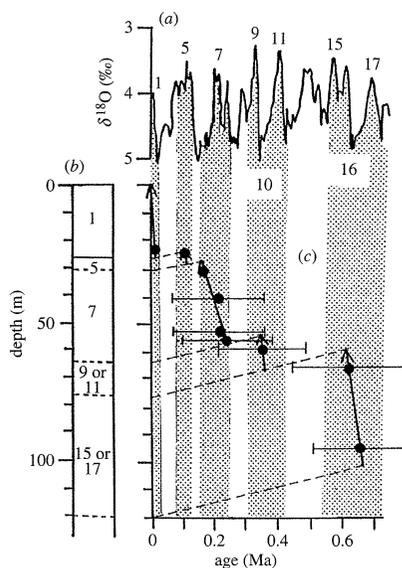


図7 Correlation between oxygen isotope stages, atoll growth, and inferred hiatuses. (a) The  $^{18}\text{O}$  curve from Ocean Drilling Program site 677 (Shackleton et al. 1990). Numbers indicate oxygen isotope stages. (b) Inferred hiatuses found in the Funafuti core. Numbers represent isotope stages. (c) Age-depth plot of the core. Dashed lines show model of uniform subsidence rate (30m/Ma). Arrows and stippled areas indicate upward atoll formation associated with reef growth. Stippled areas > 0.3Ma are  $\pm 1\text{s}$ .

表3 AMS radiocarbon and  $^{226}\text{Ra}$  (via  $^{230}\text{Th}$ )– $^{238}\text{U}$  ages of core top samples from Funafuti Atoll.  $^{14}\text{C}$  in the samples was determined by the late Professor Toshi Masuzawa at Nagoya University.

Depth (m)	Calcite (%)	Age <sup>a</sup> ( $\pm 1\sigma$ ) (cal ka BP)	Coral species	Lab. No. (NUTA-) <sup>b</sup>
0.3	0	2.55 ( $\pm 0.18$ )	Cemented coral	1795
1.2	0	2.52 ( $\pm 0.19$ )	Coral fragments	6183
3.0	0	3.46 ( $\pm 0.14$ )	<i>Porites</i> sp.	6184
4.6	0	4.41 ( $\pm 0.14$ )	<i>Heliopora coerulea</i>	1796
11.9	0	5.29 ( $\pm 0.17$ )	<i>Favia fava</i>	1797
15.2	0	6.28 ( $\pm 0.12$ )	<i>Porites</i> sp.	1798
24.4	0	7.58 ( $\pm 0.17$ ) 8 ( $\pm 0.3$ ) <sup>c</sup>	<i>Sinularia</i> (soft coral)	6186 –
26.4	< 1	8.13 ( $\pm 0.17$ )	<i>Heliopora coerulea</i>	6187
27.4	3	38.0 ( $\pm 0.48$ ) 100 ( $\pm 20$ ) <sup>c</sup> 140 ( $\pm 150$ ) <sup>d</sup>	Cemented coral	6188 – –
36.6	2	170 ( $\pm 30$ ) <sup>c</sup> 210 ( $\pm 210$ ) <sup>d</sup>	Cemented coral	– –

a Radiocarbon dating calibrated by INTCAL98 (Stuiver *et al.* 1998).

b Nagoya University Tandetron Accelerator mass spectrometry.

c Determined by  $^{226}\text{Ra}/^{238}\text{U}$  method. Standard deviations ( $\pm 1\sigma$ ) in ages calculated from gamma-ray counting.

d Sr isotope age ( $\pm 2\sigma$ ).

示す。そこで、大英博物館に保存されているコアを再度、観察した。目視によって、26.4mに明瞭な不整合面を発見することができた。26.4mより浅いコアは変質をほとんど受けていないサンゴ群集であり、サンゴ骨格のカラフルな色もかなり残っていた。一方、26.4m以深は化学風化によってほとんどが白色石灰岩へ変質していた。Holocene-Pleistocene境界を26.4mと特定することによって、最終氷期(～21ka)以降のフナフチ環礁の形成史が鮮明に見えてくる。すなわち、氷期から間氷期への地球環境の急激な変化に伴う海面上昇によって、8130年前にフナフチ環礁サンゴ礁の上方成長がはじまり、2500年前まで継続した。その間の堆積速度は、約5 mm/yr (26400/(8130–2550))と計算で

きる。この堆積速度はアルカリ度減少法を使用して太平洋の環礁(エニウェトック)で観測したサンゴ礁での炭酸カルシウム生産速度、10g/m<sup>2</sup>/day(上方成長速度に変換すると、2.7mm/yr)と比較してかなり大きい値である。一方、考古・人類学的にはフナフチ環礁に人が移り住んだのも2500年前(BC500年)以降であろうことを $^{14}\text{C}$ のデータ(表3)は示す。

フナフチ環礁では8000年前以降、26.4mのサンゴ礁が上方成長した。26.4mは、タヒチおよびニューギニアで観測された上方成長、10–15m(Chappell and Polach, 1991; Bard *et al.*, 1996)と比較すると、かなり大きな値である。これは、氷期に海面が100m以上低下した時に、環礁の炭酸塩堆積物は熱帯特有のスコールなど

の降雨にさらされ、化学風化、すなわち淡水による炭酸カルシウムの溶解が起こり、その後の氷期から間氷期への海面上昇によってふたたび現在の海面まで上方成長を繰り返すことになる。言い換えると、氷期の海面低下に伴う、炭酸塩の溶解によって、サンゴ礁が上方成長するためのスペースができることになる。そこで、最終間氷期（0.12Ma）から8000年前までのフナフチ環礁での風化（溶解）速度を計算できる。最終間氷期の海面は現在より+6m高かった、また、環礁の沈降速度を30m/Maと仮定すると、炭酸カルシウムを主成分とする環礁の溶解速度は、0.25mm/yr（ $(26400+6000-3600)\text{mm}/(125000-8000)\text{year}$ ）、すなわち25cm/1000yrと計算できる。この値はクック諸島でのボーリング結果から得られた値とほぼ同じである。また、サンゴの石灰化に伴う成長速度の5%にあたるのでかなり大きな値である。炭酸カルシウムの溶解は大気からの二酸化炭素の吸収であるので、この溶解過程は地球表層での炭素循環を研究する上で重要である。

過去2万年の間に海面は100メートル以上上昇し、その過程において激動の気候変動を人類は経験してきた。さらに、そのような氷期-間氷期のサイクルは10万年ごとに繰り返されたい。サンゴ礁は図7に示すように氷期から間氷期への海面上昇の歴史の一部を堆積物を残すことによって記録するとともに、氷期-間氷期のサイクルに伴う海面低下・上昇によって、サンゴ礁炭酸塩の溶解-生成過程のサイクルが繰り返されることが、フナフチ環礁の研究から示唆される。炭酸塩の生成・溶解過程のサイクルは大気と海洋間の二酸化炭素循環の問題と関連する。次章では、沖縄のサンゴ礁で行ったサンゴ石灰化と二酸化炭素固定に関する研究を紹介する。

#### 4. サンゴ礁エコシステムと二酸化炭素

地球温暖化の主因とみなされている二酸化炭素の地球規模での循環メカニズムは現在のところはっきりとわかっているわけではない。特に、化石燃料の燃焼と森林伐採による二酸化炭素の大気への放出に対し、大気と海洋によって吸収された量の間の収支が一致せず、どこに吸収されたのかははっきりしない量が20%程度あり、これがいわゆる、“Missing sink”と呼ばれている。そこで、二酸化炭素の固定を行っているサンゴ礁の役割が注目された。サンゴ石灰化の化学反応を（3）式であらわすとすると、1モルの炭酸カルシウムの生成に対して1モルの二酸化炭素が水溶液中へ放出される。しかし、海水の場合、化学平衡計算から（ $p\text{CO}_2$ を一定とし、2モルのアルカリ度減少から計算される、全炭酸の減少が1.4モル）、1モルの炭酸カルシウム生成によって0.6モルの二酸化炭素が海水中へ放出され、当量反応とはならない。このことが0.6ルールと呼ばれる。したがって、単純にサンゴ石灰化によって二酸化炭素が固定されるとは結論できない。もちろん、ながいタイムスケール（ $10^7-10^8$ ）の地球表層における化学風化による炭素循環を考えると、（4）式に示すように、サンゴ石灰化は二酸化炭素固定の役割を果たすことは言うまでもないことである。



私はサンゴ礁が二酸化炭素のシンクかソースかの問題も含めたサンゴ礁の総合的な調査、研究を1980年ころから沖縄各地のサンゴ礁をフィールドとして行ってきた。その1例、ルカン礁での研究を紹介する（Ohde and van Woessik, 1999）。

#### 4.1 ルカン礁における二酸化炭素フラックス

沖繩糸満漁港から西15kmにルカン礁は位置し、直径1.5kmの環礁である。ルカン礁には港がないのでサンゴ礁リーフェッジ近くまで小型漁船で行き、後は器材をもってスキングダイビングで島へ渡ることになる。1985年に観測を始めた時には海図がなかったので私たちが作成しないとイケないような不便な場所であるが、人の影響がほとんどなく、ルカン礁はサンゴ礁調査には最適な所であった。

サンゴ被覆度は水深1-2mのラグーンでは数%であるが、リーフ端から200-300m程リーフフラットが発達し、サンゴ被覆度は30-40%であり、美しいサンゴ礁景観を呈する(Ohde and van Woessik, 1999)。環礁東のリーフから200m西のリーフフラットを観測サイト1とした。サイト1は大潮の干潮時に海水の出入りがほとんどない閉鎖系のタイドプールを数時間形成する。そのような大潮時に観測を行った。タイドプールでの二酸化炭素フラックスを見積もるために、20分毎にサイト1地点で海水を採取し、実験室へ持ち帰り、塩分、pH、アルカリ度(グランプロット法)、全炭酸(クーロメトリー)、溶存酸素、栄養塩などを測定した。その結果、サイト1では、昼間、アルカリ度と全炭酸の減少、夜間はアルカリ度の変化は

検出されず、全炭酸の増加が観測された。水質データにはCarbon dynamicsは反映されていたが、Nutrient dynamicsは反映されなかった(栄養塩濃度の変化は観測されなかった)。データ解析の結果、昼間はサンゴの石灰化と共生藻の光合成が卓越し、夜間はサンゴ礁生物の呼吸が卓越し、サンゴ石灰化はほとんど起こっていないことを水質データは示した。表4に1993年から1995年にかけて行った5回の観測データをまとめる。昼間のサンゴ礁石灰化速度、ネット有機物生産速度はそれぞれ5.3-13、8.4-18 mmol/m<sup>2</sup>/hであった(表4)。また、2度の夜間観測結果、夜間の呼吸速度は、5.1と6.9 mol/m<sup>2</sup>/hであった。有機物生産と呼吸速度の計算にはそれぞれの風速によるCO<sub>2</sub>の出入りの影響を補正した。次に、昼間の石灰化(c)と有機物生産(y)および夜間の呼吸(r)のそれぞれの速度は一定と仮定し、日照時間を昼間の時間(D)とすると次式から1日あたりのCO<sub>2</sub>フラックスおよび総有機物生産に対する総有機物分解(呼吸)の比(P/R)を計算することができる。

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 \text{ budget (mmol/m}^2\text{/day)} \\ = (y - 0.6c)D - r(24 - D) \end{aligned} \quad (5)$$

$$P/R = (y + r)D/24r \quad (6)$$

表4 Hourly calcification (c, mmol/m<sup>2</sup>/h), net organic production (y, mmol/m<sup>2</sup>/h) during daytime and respiration (r, mmol/m<sup>2</sup>/h) during nighttime at Site 1, Rukan-sho. Daily CO<sub>2</sub> budget and P/R are calculated using the sunlight hours and wind speed corrections.

Time	c	y	r	CO <sub>2</sub> budget (mmol/m <sup>2</sup> /d)	P/R
10 Oct 95	7.7	8.4	—	—	—
6-7 Sep 94	8.2	11	5.1	17	1.6
9 Jul 94	11	15	—	—	—
11 Jun 94	13	18	—	—	—
17-18 Oct 93	5.3	11	6.9	3.7	1.2

ルカン礁サイト1における1993年9月および1994年10月の1日あたりのCO<sub>2</sub>フラックスは、それぞれ17と3.7 (mmol/m<sup>2</sup>/d)と計算でき、また、P/R比は1.6と1.2と算出される。したがって、このサンゴ礁は、わずかに二酸化炭素を吸収していることを示す(表4)。しかし、1時間あたりのネット有機物生産が11 (mmol/m<sup>2</sup>/h)であるので、上記の1日あたりのCO<sub>2</sub>固定値(17と3.7mmol/m<sup>2</sup>/d)は、わずかであり、サンゴ礁におけるCO<sub>2</sub>フラックスはほとんどバランスしていると推定できる。また、P/R比が小さな値であることもCO<sub>2</sub>フラックスがどうもバランスしていることを支持する。すなわち、炭素量として、石灰化掛ける0.6量のCO<sub>2</sub>放出プラス夜間の呼吸量の合計量をわずかに上回る程度のネット有機物生産をこのサンゴ礁では行っている。

サンゴ礁はいうまでもなく石灰の塊である。したがって炭素が固定されて堆積していることは明らかであるが、サンゴ石灰化によって二酸化炭素を排出している。それと同時にサンゴ表面に住み着いている共生藻が光合成活動を行っており、サンゴが放出した二酸化炭素を有機物に変え、その溶存有機物がサンゴとそこに住む多様な生物を養っている。大気からの二酸化炭素固定の実態はとなると疑問符であるが、サンゴ礁観測の結果、全体的には二酸化炭素収支が均衡を保っていることが解った。これは地球温暖化を阻止するような二酸化炭素の固定とは程遠い結論ではあるが、サンゴ礁生物がお互いに助け合い、サンゴ礁を住処にし、見事なバランス状態と保っていることを指している。また、二酸化炭素ばかりではなく、他の化学成分、栄養塩に関してもこのサンゴ礁海域ではうまく循環しているようである。まとめると、サンゴ礁とその海域で生活する様々な生物たちが、うま

く共生しあって自分たちの環境を一定に保ち、実に微妙で巧妙なバランスの上に見事な自給自足の生活をしている。これを私は「サンゴ礁エコシステム」と呼んでいます。

#### 4.2 サンゴの石灰化と二酸化炭素

実験室でpH、pCO<sub>2</sub>、温度、塩分を一定にした炭酸カルシウム(アラゴナイト)に対して過飽和な水溶液からのアラゴナイト生成速度は、実験に使った水溶液のアラゴナイトに対する飽和度(Ω)にコントロールされることが明らかにされ、次の一般式が提出された(Zhong and Mucci, 1989)。

$$R = k(\Omega - 1)^n \quad (7)$$

Rはアラゴナイト生成速度、kは速度定数、Ωはアラゴナイトに対する飽和度、nは反応次数である。そこで、ルカン礁サイト1で得られたデータを(7)式に代入すると、 $R = 0.22(\Omega - 1)^{2.3}$ が得られた(Ohde and van Woesik, 1999)。したがって、サンゴの石灰化速度が飽和度にコントロールされている可能性がある。海水のアラゴナイトに対する飽和度はpHとpCO<sub>2</sub>によって化学平衡論的には決まるので、海水中の飽和度、pHとpCO<sub>2</sub>の3つのパラメーターの値はリンクしていると考えてよい(温度、圧力、塩分が一定と仮定)。そこで、海水のpHを変化させ、アラゴナイトに対する飽和度を変えた水槽中でのサンゴの飼育実験を行うことは意義があると考え、そこで、サンゴ飼育実験を行った(Ohde and Hossain, 2004; Ohde et al., 2005)。

#### 4.3 海水の酸性化に伴うサンゴの石灰化

すでに述べたように、大気CO<sub>2</sub>濃度は19世紀はじめの280ppmから現在380ppmに増加した。さらに、2100年にその濃度は540ppmに達

すると予測されている (IPCC, 2001). 大気中の二酸化炭素がこのまま増えると, その影響は表面海水温の上昇ばかりではなく, 表層海水の pH の減少 (酸性化) をもたらす. その結果, 炭酸カルシウムの殻をもった海洋生物の石灰化をさまたげ, 海の生態系に深刻な影響を与える恐れがあると懸念される. 大気二酸化炭素濃度増大に伴う表面海水のアラゴナイトに対する飽和度の減少とサンゴ石灰化の応答に関する研究を行った (Hossain and Ohde, 2006).

現在の表面海水の pH は $\sim 8.2$  (NBSスケールの観測値) である. また, 大気-海水の炭酸系化学平衡から,  $\text{pH} = 8.20$  ( $25^\circ\text{C}$ , 1気圧, アルカリ度 =  $2.30\text{mmol/kg}$ ,  $\text{CO}_2 = 380\text{ppm}$ ) と計算できる. 理論上,  $\text{CO}_2$  濃度変化に対する, アルカリ度の変化は無視できるので, 1800年の  $\text{CO}_2 = 280\text{ppm}$ , 2100年の  $\text{CO}_2 = 540\text{ppm}$  と仮定し, 過去と未来の pH を計算する. その結果, 1800年の pH は $8.30$ , 2100年の pH は $8.07$  と計算できる (Morse and Mackenzie, 1990の平衡定数データを使用して計算した). 人間活動の結果, 大気に放出された  $\text{CO}_2$  の  $1/3 - 1/2$

は海水に溶け込んでおり, これまでと同様の人間活動が続き,  $\text{CO}_2$  が大気中へ放出された場合には, 上記計算が示すように, 表面海水の pH が下がり, 海成炭酸塩生物の石灰化速度に影響を与える可能性がある.

そこで, サンゴの石灰化に対する海水の pH の影響について定量的なデータを得るため, pH を変化させた海水中でサンゴ飼育実験を行った. 海水の pH が低下し, 飽和度 ( $\Omega$ ) が低下すると, それに伴ってサンゴ石灰化速度が低下することが無機化学 (速度論) 的見地から予想できる. すでに, サンゴ飼育実験が Gattuso et al. (1998) によって行われたが, サンゴ石灰化速度と飽和度 ( $\Omega$ ) の間には明瞭な関係は見出せなかった. 私は彼らが実験に使用した人工海水 (化学組成) に問題があるように思える. 本研究では, 沖縄のサンゴ礁海水を使って, pH を酸 (HCl) とアルカリ (NaOH) を添加し変化させた海水中でサンゴの飼育実験を実施した (表5). また, 沖縄では生きた石サンゴ (コブハマサンゴとクサビライシ) の試料を大学近くのサンゴ礁で採取した.

表5 Chemical composition of seawaters used for coral culture and experimental run at  $25^\circ\text{C}$ . Seawater  $\Omega_{\text{aragonite}}$  was changed by adding 12M HCl solution or 10M NaOH solution into a 10kg of fresh seawater (Salinity = 34.6 psu).

Feature	Type of seawater			
	Culture	Experimental run		
		Low $\Omega_{\text{aragonite}}$	Normal	High $\Omega_{\text{aragonite}}$
Chemical addition (ml)	—	HCl (0.2)	—	NaOH (0.2)
pH (NBS)	$8.271 \pm 0.06$	$7.855 \pm 0.07$	$8.207 \pm 0.12$	$8.417 \pm 0.08$
TA ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )	$2212 \pm 87$	$2018 \pm 23$	$2258 \pm 13$	$2419 \pm 27$
DIC ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )*	$1873 \pm 96$	$1891 \pm 25$	$1948 \pm 71$	$1952 \pm 51$
$\text{HCO}_3^-$ ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )*	$1632 \pm 104$	$1768 \pm 31$	$1721 \pm 108$	$1621 \pm 85$
$\text{CO}_3^{2-}$ ( $\mu\text{mol kg}^{-1}$ )*	$232 \pm 23$	$98 \pm 14$	$215 \pm 41$	$325 \pm 38$
$\text{pCO}_2$ ( $\mu\text{atm}$ )*	$316 \pm 60$	$887 \pm 147$	$399 \pm 157$	$226 \pm 57$
$\Omega_{\text{aragonite}}$ *	$\sim 3.71$	$\sim 1.56$	$\sim 3.43$	$\sim 5.18$

— No addition of chemical.

\* Calculated described in the text using measured pH, TA, salinity values at  $25^\circ\text{C}$  and 1 atm pressure.

表 6 Predicted changes in coral calcification due to elevated atmospheric CO<sub>2</sub> over time-scale

Year	Atmospheric CO <sub>2</sub> (ppm)	Seawater condition**		G (%)	Decrease in coral calcification rate (%)
		pH	Ω <sub>aragonite</sub>		
1800	~280	8.30	4.6	100	0
2006	~380	8.20	3.8	78	22
2100	~540*	8.07	3.0	56	44

\* ICPP (2001)

\*\*Calculated using pCO<sub>2</sub>, constant TA, salinity, 25°C and 1 atm.

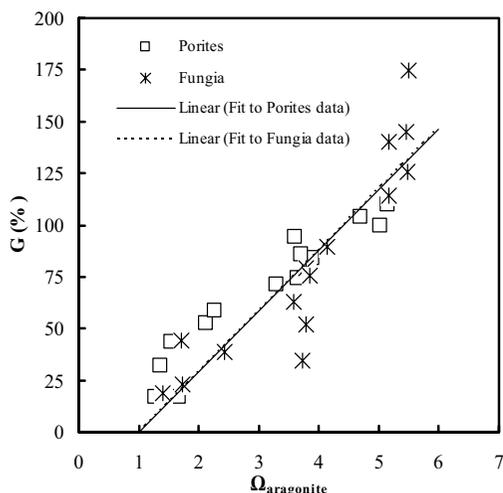


図 8 Relationship between the normalized calcification rate of coral samples (G) and seawater Ω<sub>aragonite</sub> for daytime experiments. Open square and asterisk represent data for *Porites lutea* and *Fungia* samples, respectively. As described in the text, the data are fitted to the first order model, solid line (R<sup>2</sup> = 0.766) is for *Porites* samples and dashed line (R<sup>2</sup> = 0.811) is for *Fungia* samples.

サンゴ 7 試料を pH を変えた海水中で飼育し、アルカリ度減少法を使って石灰化速度を測定した結果、夜間はほとんど石灰化が観察できなかった。しかし、昼間蛍光灯下ではサンゴの石灰化速度 (c) と飽和度 (Ω) の間には、 $c = a\Omega + b$  (R<sup>2</sup> = 0.749–0.985, a と b は定数) のよい相関が見いだされた。サンゴの大きさ、健康状態などの違いによって生じるそれぞれの石灰化速

度 (c) のデータを比較するために、次の規格化方法を用いた。1800年の pCO<sub>2</sub> を 280ppm とし Ω を計算すると、Ω = 4.6 が得られる。Ω 値が 4.6 の時の各サンゴ石灰化速度を G とし上式 ( $c = a\Omega + b$ ) に代入し、c 値を得る、その値を 100% とする。すなわち Ω = 4.6 のとき、G = 100 として、すべての実験データを規格化した。そのような方法で得られたデータをプロットしたのが図 8 である。サンゴの石灰化率 (G) と海水のアラゴナイトに対する飽和度 (Ω) の間には、図 8 の回帰直線 (R<sup>2</sup> = 0.844 と 0.766) に示すように、 $G = k(\Omega - 1)$  の関係がみられる (k: 速度定数)。したがって、これらサンゴの石灰化機構を 1 次反応とみなすことができ、上式は、一般式として  $G(\%) = 100(\Omega - 1) / (4.6 - 1)$  となる。2006 年 (CO<sub>2</sub> = 380ppm, pH = 8.20), 2100 年 (CO<sub>2</sub> = 540ppm, pH = 8.07) の Ω 値はそれぞれ 3.8 および 3.0 と計算される。上式に各 Ω 値を代入すると、G 値はそれぞれ 78% (2006 年), 56% (2100 年) と計算できる (表 6)。このような化学シミュレーションに照らして、サンゴ石灰化速度は産業革命以前に比べて現在は 22% 減少しており、2100 年には 44% 減少する可能性があることが示唆される (表 6)。将来、表層海水がさらに酸性化した時に造礁サンゴなどの石灰化に深刻な影響を及ぼす可能性がここに紹介した私たちの研究例から

予測される。二酸化炭素と pH を規定した海水中でのサンゴ飼育実験は、過去から未来への地球環境変動を解釈、予測する可能性を秘めている。

## 5. おわりに

過去 2 万年間で海面は 100 メートル以上上昇し、激動の気候変動を人類は経験してきた。さらに、そのような氷期-間氷期のサイクルは 10 万年ごとに繰り返されたらしい。サンゴ礁は海面変動の歴史を記録するとともに、その美しい構造物（リーフ）は、天然の防波堤としてサンゴ礁に住む人々の生活を守り、多様な海洋生物に住み家を提供するという役割を担っている。さらに、サンゴ礁物質には二酸化炭素と関連した海洋環境の化学情報が保存されており、過去の地球環境変動を読み取る格好の材料となっている。

サンゴ礁はいうまでもなく石灰の塊である。したがって炭素が炭酸塩として固定されていることは明らかであるが、サンゴ石灰化によって二酸化炭素を排出している。それと同時にサンゴ表面の共生藻が光合成活動を行って、サンゴが放出した二酸化炭素を有機物に変え、その溶解有機物がサンゴとそこに住む多様な生物を養っている。サンゴ礁観測の結果、全体的には二酸化炭素収支が均衡を保っていることが解った。これは地球温暖化を阻止するような二酸化炭素の固定とは程遠い結論ではあるが、サンゴ礁では、そこに生活する多様な生物たちはうまく共生し、環境を一定に保ち、私が「サンゴ礁エコシステム」と呼んでいる見事な自給自足の生活をしているのである。「サンゴ礁は CO<sub>2</sub> のソースかシンクか？」とよく質問を受ける。私は「どちらでもない」と答える。第三の答え「プラスマイナスゼロの均衡」があってもよい。サ

ンゴ礁はこのような総合的な化学バランスを保ちながら数千万年に渡るながい旅を繰り返しているらしい。

サンゴ礁はどのようにして形成されたかという疑問から始めたサンゴ礁ボーリング調査および年代測定によって、サンゴ礁形成過程がかなり明確に理解できるようになってきたと思う。私が 1987 年から始めた北大東島とフナフチ環礁ボーリングコアの年代測定の結果、長いタイムスケール（10-100 万年）の海面変動の歴史を描くことができました（図 4, 5, 7 参照）。さらに、サンゴ礁は、人類の歴史とは比較にならない壮大なドラマを潜り抜けてきたことをサンゴに含まれるストロンチウム同位体を通して知ることができたことは私の大きな喜びであります。

一方、サンゴ骨格中の <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O, Sr/Ca, Mg/Ca, F/CO<sub>3</sub>（田中・大出, 2007）、微量元素（Ramos et al., 2004）、ホウ素同位体（大出・Zulegar, 1999）などの研究からサンゴが生育していた海水の温度、pH、化学組成などの海洋環境の変遷に関する情報を得ることが可能であります。21 世紀に直面している大気温暖化によって、海水温とともに海面が上昇し、さらに、大気二酸化炭素濃度の増大に伴って海水の pH の低下（酸性化）が予想されます。サンゴ飼育実験が示唆したように、サンゴは自らの体を張って自然環境の変異や危機を警鐘しているに違いない。そのようなわけで、サンゴの化学像を通して、今後起こりうる地球環境変動を予測、解決するヒントが得られることを確信し、サンゴ礁の調査、研究をさらに続けていきたいと思っています。

この度、第 22 回海洋化学学術賞（石橋賞）を受賞して、大変光栄に思うとともに、今後の励みにしたいと考えています。推薦して頂いた北

野康先生をはじめ京都の皆様に変更して感謝申し上げます。最後に、海洋化学、海洋環境学について20年以上にわたりご指導して頂いた故藤山虎也教授、比嘉辰雄教授（琉球大学）、金森悟教授、故増澤敏行教授（名古屋大学）、エルダーフィールド教授（ケンブリッジ大学）に深く感謝いたします。

## 文 献

- Bard, E., B. Hamelin, M. Arnold, L. Montaggioni, G. Cabioch, G. Faure, and F. Rougerie, 1996. Deglacial sea-level record from Tahiti corals and the timing of global meltwater discharge. *Nature* **382**: 241-244.
- Chappell J. and H. Polach, 1991. Post-glacial sea-level rise from a coral record at Huon Peninsula, Papua New Guinea. *Nature* **349**: 147-149.
- Chappell J. and N. J. Shackleton, 1986. Oxygen isotopes and sea level. *Nature* **324**: 137-140.
- Darwin C., 1842. The structure and distribution of coral reefs. Smith Elder, London, pp. 214.
- Elderfield H., 1986. Strontium isotope stratigraphy. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* **57**: 71-90.
- Fairbanks R. G., 1989. A 17,000-year glacio-eustatic sea level record; influence of glacial melting rates on the Younger Dryas event and deep-ocean circulation. *Nature* **342**: 637-642.
- Gattuso J. P., M. Frankignoulle, I. Bourge, S. Romaine and R. W. Buddemeier, 1998. Effect of calcium carbonate saturation of seawater on coral calcification. *Global Planetary Change* **18**: 37-46
- Grimsdale T. F., 1952. *Cycloclypeus* (foraminifera) in the Funafuti boring, and its geological significance. Occasional papers of the Challenger Society **2**: 1-10.
- Hanzawa S., 1938. Studies on the foraminiferal fauna found in the bore cores from the deep well in Kita-Daito-Zima (North Borodino Island), Proc. Imp. Acad. Tokyo **14**: 384-390.
- Haq B. U., J. Hardenbol, and P.R. Vail, 1987. Chronology of fluctuating sea levels since the Triassic (250 million years ago to present). *Science* **235**: 1156-1167.
- Hossain M. M. M. and S. Ohde, 2006. Calcification of cultured *Porites* and *Fungia* under different aragonite saturation states of seawater at 25°C. Proc. 10th International Coral Reef Symposium, pp. 597-606.
- Intergovernmental Panel on Climate Change, 2001. Climate change 2001. Cambridge Univ. Press, Cambridge.
- Lincoln, J. M. and S. O. Schlanger, 1991. Atoll stratigraphy as a record of sea level change: problems and prospects. *J. Geophys. Res.* **96**: 6727-6752.
- Ludwig K. R., R. B. Halley, K. R. Simmons and Z. E. Peterman, 1988. Strontium-isotope stratigraphy of Enewetak Atoll, *Geology* **16**: 173-177.
- 増澤敏行, 1998. 第四紀後期における年代軸の決定と問題点. *地学雑誌* **107**: 150-165.
- Morse J. W. and F. T. Mackenzie, 1990.

- Geochemistry of sedimentary carbonates. Elsevier, Amsterdam, pp. 707.
- Ohde S., 1987. Geochemistry of sedimentary protodolomite. *J. Earth Sci., Nagoya Univ.* **35**: 167-180.
- Ohde S. and Y. Kitano, 1981. Protodolomite in Daito-jima, Okinawa, *Geochem. J.* **15**: 199-207.
- Ohde S. and H. Elderfield, 1992. Strontium isotope stratigraphy of Kita-daito-jima Atoll, North Philippine Sea: implications for Neogene sea-level change and tectonic history. *Earth Planet. Sci. Lett.* **113**: 473-486.
- Ohde S., M. Greaves, T. Masuzawa. H. A. Buckley. R. van Woesik, P. A. Wilson, P. A. Pirazzoli and H. Elderfield, 2002. The chronology of Funafuti Atoll: revisiting an old friend. *Proc. Royal Soc. London* **A458**: 2289-2306.
- Ohde S., M. Greaves and H. Elderfield, 2006. Strontium isotope stratigraphy of Funafuti Atoll: reef development, dolomitization and sea-level change. *Proc. 10th International Coral Reef Symposium*, pp. 519-527.
- Ohde S. and M. M. M. Hossain, 2004. Effect of CaCO<sub>3</sub> (aragonite) saturation state of seawater on calcification of *Porites* coral. *Geochem. J.* **38**: 613-621.
- Ohde S., A. A. Ramos and J. W. Morse, 2005. Magnesian calcite overgrowths on calcite seeds from seawater (25°C) in the presence of humic acid. *Geochem. J.* **39**: 197-200.
- Ohde S. and R. van Woesik, 1999. Carbon dioxide flux and metabolic processes of coral reef, Okinawa. *Bull. Mar. Sci.* **65**: 559-576.
- 大出茂, E. Zuleger, 1999. 海洋におけるホウ素同位体と pH. *地球化学* **33**: 115-122.
- Park C.-H., K. Tamaki, and K. Kobayashi, 1990. Age-depth correlation of the Philippine Sea back-arc basins and other marginal basins in the world, *Tectonophysics* **181**: 351-371.
- Pirazzoli P. A., U. Radtke, W. S. Hantoro, C. Jouannic, C. H. Hoang, C. Causse and B. Best, 1991. Quaternary raised coral-reef terraces on Sumba, Indonesia. *Science* **252**: 1834-1836.
- Ramos A. A., Y. Inoue and S. Ohde, 2004. Metal contents in *Porites* corals: Anthropogenic input of river run-off into a coral reef from an urbanized area, Okinawa. *Marine Pollution Bull.*, **48**: 281-294.
- Seno T. and S. Maruyama, 1984. Paleogeographic reconstruction and origin of the Philippine Sea. *Tectonophysics* **181**: 351-371.
- Shackleton N. J., A. Berger and W. R. Peltier, 1990. An alternative astronomical calibration of Lower Pleistocene timescale based on ODP Site 677. *Trans. Royal Soc. Edinburgh* **81**: 251-261.
- Stuiver, M., P. J. Reimers, E. Bard, J. W. Beck, G. S. Burr, K. A. Hughen, B. Kromer, G. McCormac, J. van der Plicht and M. Spurk, 1998. INTCAL98 radiocarbon age calibration, 24,000-0 cal BP. *Radiocarbon* **40**: 1041-1083.

田中健太郎, 大出茂, 2007. サンゴ骨格中のフッ素含量と海水中の炭酸イオン濃度の関係. 日本海水学会誌**61**: 118-122.

The Royal Society, 1904. The atoll of Funafuti. The Royal Society, London, pp. 420.

Zhong S. and A. Mucci, 1989. Caicite and aragonite precipitation from seawater solutions of various salinities: Precipitation rates and overgrowth compositions. *Chem. Geol.* **78**: 283-299.